

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-114845

(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.Cl.

B29C 33/40

(21)Application number : 04-264772

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1992

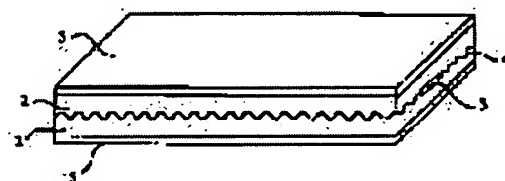
(72)Inventor : FUJIMOTO TETSUO

## (54) SILICONE RUBBER MOLD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a silicone rubber mold free from warpage by bonding a rubber mold and a reinforcing material by an adhesive compsn. containing uncured addition reaction type liquid silicone rubber, a specific organosilicon compd. and a separate specific organosilicon compd.

**CONSTITUTION:** A silicone rubber mold is obtained by bonding reinforcing materials 5 to at least a part of the outer surfaces of rubber molds 2 made of addition reaction type liquid silicone rubber by an adhesive compsn. containing uncured addition reaction type liquid silicone rubber, an organosilicon compd. wherein a methacrylic group-containing org. group and a silicon functional group are bonded to a silicon atom and an organosilicon compd. wherein an epoxy group-containing org. group and a silicon functional group are bonded to a silicon atom. By this constitution, the reinforcing materials 5 are strongly bonded to the rubber molds 2 and, therefore, a long molded product can be easily and accurately obtained by the silicone rubber mold.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]An outside surface of a rubber mold made of addition reaction type liquid silicone rubber sets in part at least, This rubber mold and a reinforcing member Unhardened (1) addition reaction type liquid silicone rubber, (2) A silicone rubber type joined with an adhesive composition containing an organic silicon compound which an methacrylic group content organic group and a silicon functional group combined with a silicon atom, and an organic silicon compound which an epoxy group content organic group and a silicon functional group combined with (3) silicon atoms.

[Claim 2]An outside surface of a rubber mold made of addition reaction type liquid silicone rubber sets in part at least, This rubber mold and a reinforcing member Unhardened (1) addition reaction type liquid silicone rubber, (2) How to manufacture mold goods using a silicone rubber type joined with an adhesive composition containing an organic silicon compound which an methacrylic group content organic group and a silicon functional group combined with a silicon atom, and an organic silicon compound which an epoxy group content organic group and a silicon functional group combined with (3) silicon atoms.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the method of manufacturing mold goods using the silicone rubber type for templating, and it. This invention relates to the silicone rubber type which can obtain long mold goods with high precision easily in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, the surface of the hardened silicone rubber is excellent in the mold-release characteristic over other substances.

Since it has rubber elasticity and workability is excellent, silicone rubber is widely used as a matrix for templating which manufactures mold goods, such as thermosetting resin; low-melting-alloys; gypsum; lows, such as urethane resin, unsaturated polyester resin, and an epoxy resin.

[0003]Liquid silicone rubber with which silicone rubber makes fluid polyorganosiloxane base polymer in the state where it does not harden, and many are rich in mobility also in itself, Make polyorganosiloxane with a larger molecular weight into base polymer, and there is solid millable type silicone rubber also in the state where it does not harden, and from a hardening mechanism. There is a condensation reaction type which makes a catalyst the peroxide cure type by organic peroxide, the addition reaction type which makes a platinum compound a catalyst and a tin compound, metal chelate compound, etc. Since addition reaction type liquid silicone rubber is rich in mobility in the state of un-hardening and it flows also into a detailed crevice easily especially, The production work of a rubber mold being easy and the contraction in the case of hardening are very small, and since hardening is promoted by heating and the rubber mold excellent in dimensional accuracy is obtained easily, it is in use in silicone rubber type [ for templating ].

[0004]Generally a silicone rubber type produces a mold with boards, such as wood, metal, or a plastic, beforehand, After setting the master model reproduced into it, it is easily producible by pouring in unhardened liquid silicone rubber and desirable addition reaction type liquid silicone rubber within the limit, making it harden with ordinary temperature or heating, and taking out a master model. however, when molding long elegance, it not only brings about trouble, but the rubber mold which a rubber mold also serves as a long picture in connection with it, and consists of an elastic body like silicone rubber bends easily, therefore the size of a replica comes for work -- I may be unacquainted and there is a problem.

[0005]In such a case, reinforcing members, such as wood, metal, and a plastic, are assigned to at least a part of peripheral part of a rubber mold, and the method of joining and reinforcing with a gummed cloth tape or bolts is taken. However, in such a method, since silicone rubber and a reinforcing member are not unified, there is a fault that templating becomes complicated.

[0006]In order to paste up silicone rubber on various kinds of materials, various kinds of primers are proposed. However, between the rubber mold made of silicone rubber and above-mentioned reinforcing members will not fully be able to be pasted up using such a primer, and a reinforcing member will exfoliate during templating. Since the service condition which employs efficiently that the mechanical strength of rubber is strong is adopted when using the rubber mold produced especially with addition reaction type silicone rubber, the primer which has the adhesive strength corresponding to it is needed so that exfoliation may not be caused during templating, but. Such a primer is not found out. Therefore, the above mechanical junction is the only joining methods between a silicone rubber type and a reinforcing member.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the silicone rubber type for templating which can solve the above-mentioned problem and can obtain a long replica with sufficient accuracy easy moreover. Another purpose of this invention is to provide the method of manufacturing mold goods using such a rubber mold.

[0008]

[Means for Solving the Problem]The silicon / carbon functional compound which has the organic group which an methacrylic group combined with unhardened addition reaction type silicone rubber as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, It finds out that a rubber mold and a reinforcing member can be joined using an adhesive composition which blended the silicon / carbon functional compound which has the organic group which an epoxy group combined, and came to complete this invention.

[0009]Namely, an outside surface of a rubber mold made of addition reaction type silicone rubber sets a silicone rubber type of this invention in part at least, This rubber mold and a

reinforcing member Unhardened (1) addition reaction type liquid silicone rubber, (2) An organic silicon compound which an methacrylic group content organic group and a silicon functional group combined with a silicon atom, And it is the silicone rubber type joined to (3) silicon atoms with an adhesive composition containing an organic silicon compound which an epoxy group content organic group and a silicon functional group combined, and a manufacturing method of mold goods of this invention is a method of manufacturing mold goods using such a silicone rubber type.

[0010]In this invention, especially the silicone rubber refers to a rubber-like elasticity object which hardened a constituent which contains a bulking agent and other additive agents a curing means and if needed by making polyorganosiloxane into base polymer, unless it refuses. This base polymer has a vinyl group and various kinds of silicon functional groups according to the above-mentioned hardening mechanism. A curing means is the combination of a vulcanizing agent, a cross linking agent or a cross linking agent, and a catalyst according to the hardening mechanism, and many things are known as combination of such base polymer and a curing means. Addition reaction type liquid silicone rubber used for a rubber mold in this invention, Polyorganosiloxane which has the vinyl group combined with a silicon atom as base polymer two pieces or more in one molecule, A platinum compound is combined as polyorganosiloxane which exceeds an average of two pieces for a hydrogen atom combined with a silicon atom as a cross linking agent in one molecule and which carries out quantity content, and a catalyst, and silica, titanium oxide, calcium carbonate, carbon black, etc. are common as a bulking agent.

[0011]As a silicone rubber type reinforcing member, although a tabular thing is mainly used and it is generally preferred from a reinforcing effect and workability, depending on shape or an embodiment of a rubber mold, it is not limited to this, and a thing of arbitrary shape, such as a column and tabular one with a rib, can be used. As construction material, wood, metal, and a plastic are illustrated and lauan plywood from an adhesive property with the below-mentioned adhesive composition and the ease of carrying out of processing, an aluminum plate, and an acrylic resin plate are preferred.

[0012]At least, for example, such a reinforcing member is attached to two flat surfaces which meet on both sides of this rubber mold. [ a peripheral part of the above-mentioned rubber mold ]

[0013]Addition reaction type liquid silicone rubber which is used as a constituent of an adhesive composition in this invention and which is not hardened [ of an ingredient (1) ] is a thing in a state where it does not harden of the same constituent as addition reaction type liquid silicone rubber used for the above-mentioned rubber mold. In the case of addition reaction type liquid silicone rubber, above-mentioned base polymer, a cross linking agent, and a catalyst are divided so that a hardening reaction may not advance during preservation, and

they are accommodated and saved in two or more containers, and a method of mixing just before hardening is often performed. In such a case, the state where they were mixed is said. This non-cured silicone rubber may be as of the same kind as addition reaction type liquid silicone rubber used for the above-mentioned rubber mold, or different species may be sufficient, and here congener, A kind and a quantitative ratio of a bulking agent and other additive agents which are blended base polymer, a cross linking agent, a catalyst, and if needed are the same, Saying that from which silicone rubber which has the same presentation and character is obtained, if it hardens, different species mean that from which a kind of at least some ingredients or its quantitative ratio differs. After mixing a below-mentioned ingredient (2) and/or an ingredient (3) to the divided above-mentioned addition reaction type liquid silicone rubber which is not hardened [ a part of ], it does not interfere, even if it mixes the remainder of this unhardened rubber.

[0014]As the silicon / a carbon organic-functions compound which has the organic group which an methacrylic group of an ingredient (2) combined, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxypropyl triethoxysilane, 3-methacryloxypropyl (methyl) dimethoxysilane, meta-KURIROKISHI methyl trimethoxysilane, meta-KURIROKISHI methyl triethoxysilane, and those partial hydrolysis condensates are illustrated.

[0015]As the silicon / a carbon organic-functions compound which has the organic group which an epoxy group of an ingredient (3) combined, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltriethoxysilane, 3-glycidoxy propyl (methyl) dimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, 2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, 2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyl (methyl) dimethoxysilane, and those partial hydrolysis condensates are illustrated.

[0016]Although a compounding ratio in particular of each of these ingredients is not limited, loadings with an ingredient (2) and an ingredient (3) preferred to ingredient (1) 100 weight section are 0.1 - 30 weight section, respectively, and its range of 1 - 15 weight section is still more preferred. Organic solvents, such as paints and/or methyl ethyl ketone, toluene, and xylene, may be contained in the range which does not spoil an effect of this invention for the purpose of coloring or improvement in workability other than these ingredients.

[0017]A silicone rubber type of this invention is producible as follows. That is, the above-mentioned ingredient (1), (2), and (3) is mixed until it becomes uniform, and an adhesive composition is prepared. In drawing 1, at least some molds 5 and 6 are used as a reinforcing member, Apply the aforementioned adhesive composition to the inner surface, set the master model 1 to a position, pour in within the limit addition reaction type liquid silicone rubber which is not hardened [ which subsequently serves as a raw material of a rubber mold ], and according to proper curing conditions of this silicone rubber. At 70 \*\*, it heats to temperature within the limits of 50-150 \*\* at 12 hours or 140 \*\* for 2 hours, and it is stiffened, for example.

After hardening, if a mold is removed and the master model 1 is taken out, it will have a cavity inside, and as shown in drawing 2, a silicone rubber type to which the reinforcing member 5 and the rubber mold 2 were joined will be obtained.

[0018]To or at least a part of peripheral part of the rubber mold 2 beforehand produced from addition reaction type liquid silicone rubber with a conventional method using the master model 1 as shown in drawing 3. After applying the above-mentioned adhesive composition and sticking a reinforcing member to a spreading side by pressure, a silicone rubber type with which a reinforcing agent was joined to a rubber mold is also producible by heating and stiffening this adhesive composition on the same conditions as the above.

[0019]Thus, using an obtained silicone rubber type, casting material is injected into a cavity, can be stiffened from the gate 3, and mold goods can be obtained. That is, in the case of thermosetting resin, curing temperature according to the resin is heated and stiffened. Heat melting of the case of low melting alloys is carried out, it is poured in, and is made to cool within a rubber mold. After radiational cooling, in the case of a split mold, a mold is divided and unmolded by the parting line 4, and mold goods are obtained. Subsequently, it may paint by removing a barricade etc. if needed.

[0020]

[Effect of the Invention]The silicone rubber type without a deflection which has the reinforcing member firmly joined to at least a part of peripheral part by this invention can be provided. Easy moreover, the mold goods of the long picture which was easy to produce \*\* to which a templating process of operation is complicated if the conventional silicone rubber type is used, and the size of a replica comes with this rubber mold can be obtained with sufficient accuracy.

[0021]The silicone rubber type of this invention can be used for manufacturing mold goods, such as a duplicate of a long work of art.

[0022]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention still in detail. In these examples, a part expresses a weight section. This invention is not limited by these examples.

[0023]715 copies of poly dimethylsiloxane by which the both ends of example 1 viscosity 8,000cSt were blocked by the vinyl group, 70 copies of xylene soluble polysiloxane condensates which consist of trimethylsiloxy units, dimethylvinyl siloxy units, and  $\text{SiO}_2$  units (mole ratio 5:1:7), 190 copies of mist silica, 25 copies of poly methylhydrogensiloxane of viscosity 24cSt (Si-H group 0.9-% of the weight content) which processed the surface by trimethylchlorosilane, One copy of thing which made alumina powder support 5% of platinum, and 1.4 copies of platinum-tetramethyl tetravinyl cyclotetrasiloxane complexes (2 % of the weight of platinum content) were mixed so that it might become uniform, and unhardened addition reaction type liquid-silicone-rubber A for templating was adjusted.

[0024]The rectangular parallelopiped block 1 with a 800.00 mm by 50.00 mmx thickness [ made from aluminum ] of 20.00 mm is used as a master model, By pouring into a mold liquid-silicone-rubber A which is not hardened [ above ], heating for 10 hours, making it harden at 70 \*\*, and considering it as the shape of rubber, The rubber mold 2 of the split mold type which has the gate 3 and the parting line 4 which are shown in drawing 3, and whose outer size method is 900.00 mm by 100.00 mmx50.00 mm in thickness was produced.

[0025]The adhesive composition was prepared by taking 100 copies of liquid-silicone-rubber A which is not hardened [ above ], and mixing and defoaming separately, what blended three copies of 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, and two copies of 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane. This was applied to the upper and lower sides of the aforementioned rubber mold 2, lauan plywood with a 900.00 mm by 100.00 mmx thickness of 10.00 mm was stuck by pressure in piles, respectively, and the silicone rubber type which joined the reinforcing member 5 like drawing 2 was obtained by heating for 2 hours and making it harden at 70 \*\*.

[0026]Thus, from the obtained silicone rubber type gate 3, urethane resin RU42 (made in International Chemical; trade name) was poured in, it heats at 70 \*\* for 2 hours, it was stiffened, the mold was divided and unmolded by the parting line 4 after cooling, and the long replica was obtained. The length of the length of a replica was 799.90 mm and was accurate. When this templating was repeated 20 times, the length of the length of the 20th replica was 799.85 mm, and was accurate.

[0027]Using the split mold of drawing 3 obtained in comparative example 1 Example 1 as a silicone rubber type as it is, the same urethane resin as Example 1 was poured into this, and the replica was hereafter produced like Example 1. The length of the length of 799.60 mm and the 20th replica of the length of the length of the 1st replica is 798.50 mm, and each replica was curving.

[0028]680 copies of poly dimethylsiloxane by which the both ends of example 2 viscosity 32,000cSt were blocked by the vinyl group, 100 copies of xylene soluble polysiloxane condensates which consist of trimethylsiloxy units, dimethylvinyl siloxy units, and  $\text{SiO}_2$  units (mole ratio 5:1:7), 20 copies of poly methylhydrogensiloxane of viscosity 24cSt (0.9 % of the weight of Si-H bases content), 200 copies of mist silica of specific surface area <sup>2</sup>[ of 200 m ]/g which processed the surface by trimethylchlorosilane, One copy of thing which made alumina powder support the octanol chloroplatinate complex (2.0 % of the weight of platinum content) of 0.15 copy and 5% of platinum, and 0.6 copy of 2-methyl-3-butyn-2-ol were mixed so that it might become uniform, and unhardened addition reaction type liquid-silicone-rubber B for templating was prepared.

[0029]Using the 5-mm-thick acrylic boards 5 and 6, as shown in drawing 1, the mold was assembled so that an internal surface dimension might be set to



100.00mmx900.00mmx50.00mm. Ten copies of 3-methacryloxypropyl triethoxysilane and ten copies of 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane were blended with the liquid-silicone-rubber B100 copy which is not hardened [ above ], and the adhesive composition was prepared mixture and by defoaming. After setting the master model 1 which applied this to the upper and lower sides of the acrylic board 5 with which the aforementioned mold counters, and was used in Example 1, Poured in liquid-silicone-rubber B which is not hardened [ above ], heat for 8 hours and it was made to harden at 80 \*\*, and as shown in drawing 2, the reinforcement silicone rubber type which has the acrylic resin plate 5 instead of lauan plywood was created.

[0030]Urethane resin RU42 was poured in, it heats at 80 \*\* for 2 hours, this rubber mold was stiffened at it, it unmolded after cooling, and the long reproduction was obtained. The length of the length of a replica was 799.95 mm and was accurate. When this templating was repeated 20 times, the length of the length of the 20th replica was 799.90 mm, and was accurate.

[0031]The both ends of 5,000cSt are blocked for comparative example 2 viscosity by a dimethylvinyl siloxy group, 100 copies of polymethylvinyl siloxanes which consist of 97 mol of dimethylsiloxane unit %, and 3 mol of methylvinyl siloxane-units %, It consists of the methyl siloxane units, the dimethylsiloxane unit, and phenyl siloxane units of equimolar, respectively, 50 copies of silanol group content poly methylphenyl siloxanes whose silanol content is 0.15-mol %, 50 copies of poly methylhydrogensiloxane which viscosity becomes from 20 mol of dimethylsiloxane unit %, and 80 mol of methyl hydrogen siloxy unit% of 20cSt, 30 copies of vinyltris (2-methoxyethoxy) Silang, five copies of tetra (n-butyl) titanate, 0.05 copy of octanol chloroplatinate complex (2.0 % of the weight of platinum content), and 0.5 copy of 2,5-dimethyl- 2,5-JI (tert-butylperoxy) hexane, It was made to dissolve in the mixed solvent which consists of 400 copies of toluene, and 800 copies of n-heptane, and the primer composition for silicone rubber was prepared.

[0032]In Example 2, to the inner surface of the acrylic resin plate which counters, applied the aforementioned primer composition for silicone rubber instead of the adhesive composition of Example 2, and also. The reinforcement silicone rubber type was produced like Example 2, and when templating which obtains the replica of urethane resin similarly is repeated, the acrylic resin plate has exfoliated in the 3rd templating. The length of the length of the replica at this time was 798.80 mm.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

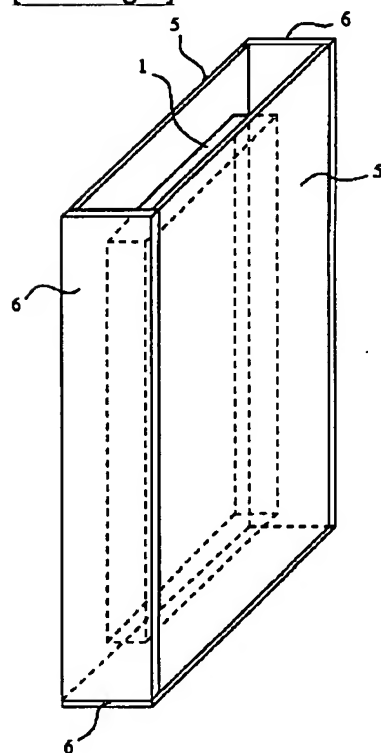
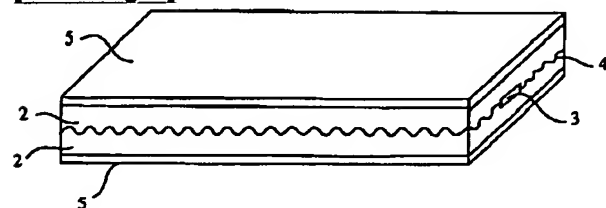
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

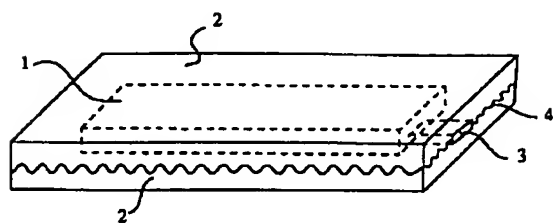
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-114845

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 29C 33/40

識別記号

庁内整理番号

8823-4F

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-264772

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000221111

京芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 藤本 哲夫

東京都港区六本木6丁目2番31号 京芝シリコン株式会社内

(74)代理人 弁理士 津国 雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 シリコンゴム型

(57)【要約】

【構成】 付加反応型シリコンゴム製のゴム型と補強材との接合に、未硬化の付加反応型シリコンゴム、メタクリル基含有ケイ素・炭素官能性化合物およびエポキシ基含有ケイ素・炭素官能性化合物を含む接着剤組成物を用いて加熱接着させて得られるシリコンゴム型。

【効果】 ゴム型と補強材との間の接着性が優れ、長尺の複製品が寸法安定性よく得られる。

(2)

特開平6-114845

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 付加反応型液状シリコーンゴム製のゴム型の外表面の少なくとも一部において、該ゴム型と補強材を、(1)未硬化の付加反応型液状シリコーンゴム、(2)ケイ素原子にメタクリル基含有有機基とケイ素官能性基とが結合した有機ケイ素化合物、および(3)ケイ素原子にエポキシ基含有有機基とケイ素官能性基とが結合した有機ケイ素化合物を含む接着性組成物で接合したシリコーンゴム型。

【請求項2】 付加反応型液状シリコーンゴム製のゴム型の外表面の少なくとも一部において、該ゴム型と補強材を、(1)未硬化の付加反応型液状シリコーンゴム、(2)ケイ素原子にメタクリル基含有有機基とケイ素官能性基とが結合した有機ケイ素化合物、および(3)ケイ素原子にエポキシ基含有有機基とケイ素官能性基とが結合した有機ケイ素化合物を含む接着性組成物で接合したシリコーンゴム型を用いて成形品を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、型取り用のシリコーンゴム型およびそれを用いて成形品を製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、長尺の成形品を容易に高精度に得ることのできるシリコーンゴム型に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、硬化したシリコーンゴムの表面は、他の物質に対する離型性が優れており、また、ゴム弾性を有するので作業性が優れていることから、シリコーンゴムは、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂；低融点合金；セッコウ；ろうなどの成形品を製造する型取り用の母型として広く用いられている。

【0003】シリコーンゴムは、未硬化の状態で流動性のポリオルガノシロキサンをベースポリマーとし、それ自体も多くは流動性に富む液状シリコーンゴムと、より分子重の大きいポリオルガノシロキサンをベースポリマーとし、未硬化の状態で固形のミラブル型シリコーンゴムがあり、また硬化機構からは、有機過酸化物による過酸化物加硫型、白金化合物を触媒とする付加反応型、およびスズ化合物や金属キレート化合物などを触媒とする縮合反応型がある。なかでも付加反応型液状シリコーンゴムは、未硬化の状態で流動性に富み、微細なすき間にも容易に流れ込むので、ゴム型の製作作業が容易であること、硬化の際の収縮がきわめて小さく、加熱によって硬化が促進されるため、寸法精度に優れたゴム型が容易に得られることから、型取り用シリコーンゴム型の中で主流になっている。

【0004】一般にシリコーンゴム型は、あらかじめ、木材、金属またはプラスチックなどの板で型枠を作製し、その中に、複製されるマスターモデルをセットした後、枠内に未硬化の液状シリコーンゴム、好ましくは付

加反応型の液状シリコーンゴムを注入し、室温または加熱により硬化させ、マスターモデルを取り出すことによって、容易に作製することができる。しかしながら、長尺品の型取りを行う場合は、それに伴ってゴム型も長尺となり、シリコーンゴムのような弾性体からなるゴム型はたわみやすく、そのために作業に支障をもたらすばかりでなく、複製品の寸法がくろうという問題がある。

【0005】このような場合、ゴム型の外周部の少なくとも一部分に、木材、金属、プラスチックなどの補強材をあてがい、ガムテープやボルト類で接合し、補強する方法がとられている。しかし、このような方法では、シリコーンゴムと補強材が一体化されていないために、型取り作業が煩雑になるという欠点がある。

【0006】また、シリコーンゴムを各種の材料に接着させるために、各種のプライマーが提案されている。しかし、このようなプライマーを用いてシリコーンゴム製のゴム型と上述の補強材との間を十分に接着させることはできず、型取り作業中に補強材が剥離してしまう。とくに付加反応型シリコーンゴムで作製したゴム型を用いる場合は、ゴムの機械的強度の強いことを生かす使用条件を採用するので、型取り作業中に剥離を起こさないよう、それに見合う接着強度を有するプライマーが必要となるが、そのようなプライマーは見出されていない。そのため、前述のような機械的接合が、シリコーンゴム型と補強材との間の唯一の接合方法になっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題を解消して、長尺の複製品を容易に、しかも精度よく得ることのできる、型取り用のシリコーンゴム型を提供することである。本発明のもうひとつの目的は、このようなゴム型を用いて成形品を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意検討を怠らな結果、未硬化の付加反応型シリコーンゴムに、メタクリル基が結合した有機基を有するケイ素／炭素官能性化合物と、エポキシ基が結合した有機基を有するケイ素／炭素官能性化合物とを配合した接着性組成物を用いて、ゴム型と補強材とを接合しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明のシリコーンゴム型は、付加反応型シリコーンゴム製のゴム型の外表面の少なくとも一部において、該ゴム型と補強材を、(1)未硬化の付加反応型液状シリコーンゴム、(2)ケイ素原子にメタクリル基含有有機基とケイ素官能性基とが結合した有機ケイ素化合物、および(3)ケイ素原子にエポキシ基含有有機基とケイ素官能性基とが結合した有機ケイ素化合物を含む接着性組成物で接合したシリコーンゴム型であり、本発明の成形品の製造方法は、このようなシリコーンゴム型を用いて成形品を製造する方法である。

(3)

特開平6-114845

3

【0010】本発明において、シリコーンゴムとは、とくにことわらないかぎりポリオルガノシロキサンをベースポリマーとして、硬化手段、ならびに必要なに応じて充填剤およびその他の添加剤を含む組成物を、硬化したゴム状弾性体をいう。該ベースポリマーは、前述の硬化機構に応じて、ビニル基や各種のケイ素官能性基を有している。硬化手段は、その硬化機構に応じて、加硫剤、架橋剤または架橋剤と触媒の組合せであり、このようなベースポリマーと硬化手段との組合せとしては、多くのものが知られている。本発明においてゴム型に用いられる付加反応型液状シリコーンゴムは、ベースポリマーとしてケイ素原子に結合したビニル基を1分子中に2個またはそれ以上有するポリオルガノシロキサン、架橋剤としてケイ素原子に結合した酸素原子を1分子中に平均2個を越える量含有するポリオルガノシロキサン、触媒としてたとえば白金化合物を組合せたものであり、充填剤としてはシリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどが一般的である。

【0011】シリコーンゴム型の補強材としては、主として板状のものが用いられ、補強効果と作業性から一般にそれが好ましいが、ゴム型の形状や実施態様によってはこれに限定されるものではなく、柱状、リブ付き板状など、任意の形状のものが使用できる。材質としては、木材、金属およびプラスチックが例示され、後述の接着性組成物との接着性および加工のしやすさから、ラワンベニヤ、アルミニウム板、アクリル樹脂板が好ましい。

【0012】このような補強材は、前述のゴム型の外周部の少なくとも一部分、たとえば該ゴム型を挟んで対面する2個の平面に取り付けられる。

【0013】本発明において接着性組成物の構成成分として用いられる成分(1)の未硬化の付加反応型液状シリコーンゴムは、前述のゴム型に用いられる付加反応型液状シリコーンゴムと同様の組成物の、未硬化の状態のものである。付加反応型液状シリコーンゴムの場合、前述のベースポリマー、架橋剤および触媒を、保存中に硬化反応が進行しないように分割して複数の容器に収容して保存し、硬化直前に混合する方法が、しばしば行われている。このような場合、それらを混合した状態をいう。該未硬化シリコーンゴムは、前述のゴム型に用いられる付加反応型液状シリコーンゴムと同様でも異種でもよく、ここに同種とは、ベースポリマー、架橋剤、触媒、ならびに必要なに応じて配合される充填剤およびその他の添加剤の種類と量比が同一であって、硬化すれば同一の組成および性質を有するシリコーンゴムが得られるものをいい、異種とは少なくとも一部の成分の種類かその量比が異なるものをいう。なお、後述の成分(2)および/または成分(3)を、前述の分割された一部の未硬化の付加反応型液状シリコーンゴムに混合してから、該未硬化ゴムの残部を混合しても差支えない。

【0014】成分(2)のメタクリル基が結合した有機

4

基を有するケイ素/炭素官能化合物としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシランおよびそれらの部分加水分解縮合物が例示される。

【0015】成分(3)のエポキシ基が結合した有機基を有するケイ素/炭素官能化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシランおよびそれらの部分加水分解縮合物が例示される。

【0016】これらの各成分の配合比はとくに限定されないが、成分(1)100重量部に対して、成分(2)および成分(3)の好ましい配合量は、それぞれ0.1~30重量部であり、1~15重量部の範囲がさらに好ましい。また、これらの成分以外に着色や作業性向上の目的で、本発明の効果を損なわない範囲で、顔料および/またはメチルエチルケトン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒を含有してもよい。

【0017】本発明のシリコーンゴム型は、次のようにして作製できる。すなわち、前述の成分(1)、(2)および(3)を均一になるまで混合して、接着性組成物を調製する。図1において、型枠5、6の少なくとも一部分を補強材として用い、その内面に前記の接着性組成物を塗布し、マスターモデル1を所定の位置にセットし、ついでゴム型の原料となる未硬化の付加反応型液状シリコーンゴムを枠内に注入して、該シリコーンゴムの適正硬化条件により、50~150℃の範囲内の温度に、たとえば、70℃で12時間、または140℃で2時間加熱して硬化させる。硬化後、型枠を外してマスターモデル1を取出すと、内部にキャビティを有し、図2に示すように、補強材5とゴム型2が接合されたシリコーンゴム型が得られる。

【0018】あるいは図3に示すように、マスターモデル1を用いて常法によって付加反応型液状シリコーンゴムからあらかじめ作製したゴム型2の外周部の少なくとも一部分に、上記の接着性組成物を塗布し、塗布面に補強材を圧着してから、前記と同様な条件で該接着性組成物を加熱して硬化させることにより、ゴム型と補強材が接合されたシリコーンゴム型を作製することもできる。

【0019】このようにして得られたシリコーンゴム型を用い、注型材料をゲート3よりキャビティに注入し、硬化させて成形品を得ることができる。すなわち、熱硬化性樹脂の場合は、その樹脂に応じた硬化温度に加熱し

(4)

特開平6-114845

5

6

て硬化させる。低融点合金の場合は、加熱溶融して注入し、ゴム型内で冷却させる。放冷後、割型の場合にはパーティングライン4によって型を分割し、脱型して成形品を得る。ついで、必要に応じてバリなどを取除き、塗装を施してもよい。

【0020】

【発明の効果】本発明により、外周部の少なくとも一部分に強固に接合された補強材を有する、たわみのないシリコンゴム型を提供することができる。このゴム型により、従来のシリコンゴム型を用いては型取り作業工程が煩雑で、複製品の寸法のくずれを生じやすかった長尺の成形品を、容易に、しかも精度よく得ることができる。

【0021】本発明のシリコンゴム型は、長尺の美術品の複製などの成形品を製造するのに用いることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。これらの実施例において、部は重量部を表わす。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0023】実施例1

粘度8、000cStの、両末端がビニル基で封鎖されたポリジメチルシロキサン715部、トリメチルシロキシ単位、ジメチルビニルシロキシ単位およびSiO<sub>2</sub>単位（モル比5：1：7）からなるキシレン可溶性ポリシロキサン縮合物70部、表面をトリメチルクロロシランで処理した煙霧質シリカ190部、粘度24cStのポリメチルハイドロジェンシロキサン（Si-H基0.9重量%含有）25部、5%の白金をアルミナ粉末に担持させたもの1部、ならびに白金-テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン錯体（白金2重量%含有）1.4部を均一になるように混合して、未硬化の型取り用付加反応型液状シリコンゴムAを調整した。

【0024】アルミニウム製の縦800、00mm×横50、00mm×高さ20、00mmの直方体ブロック1をマスターモデルとして用い、前記の未硬化の液状シリコンゴムAを型枠に注入し、70℃で10時間加熱して硬化させ、ゴム状とすることにより、図3に示す、外寸法が縦900、00mm×横100、00mm×高さ50、00mmの、ゲート3およびパーティングライン4を有する割型タイプのゴム型2を作製した。

【0025】別途、前記の未硬化の液状シリコンゴムAを100部とり、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3部および3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2部を配合したものを混和・脱泡することにより、接着性組成物を調製した。これを前記のゴム型2の上下面に塗布し、それぞれ縦900、00mm×横100、00mm×高さ10、00mmのラワンベニヤ板を重ねて圧着し、70℃で2時間加熱して硬化させること

により、図2のような補強材5を接合したシリコンゴム型を得た。

【0026】このようにして得られたシリコンゴム型のゲート3よりウレタン樹脂R42（国際ケミカル（株）製；商品名）を注入し、70℃に2時間加熱して硬化させ、冷却後に型をパーティングライン4で分割して脱型し、長尺の複製品を得た。複製品の縦の長さは799、90mmで、精度の良いものであった。この型取り作業を20回繰返したところ、20回目の複製品の縦の長さは799、85mmで、精度の良いものであった。

【0027】比較例1

実施例1で得られた図3の割型をそのままシリコンゴム型として用い、これに実施例1と同様のウレタン樹脂を注入し、以下、実施例1と同様にして複製品を作製した。1回目の複製品の縦の長さは799、60mm、20回目の複製品の縦の長さは798、50mmであり、複製品はいずれも湾曲していた。

【0028】実施例2

粘度32、000cStの、両末端がビニル基で封鎖されたポリジメチルシロキサン680部、トリメチルシロキシ単位、ジメチルビニルシロキシ単位およびSiO<sub>2</sub>単位（モル比5：1：7）からなるキシレン可溶性ポリシロキサン縮合物100部、粘度24cStのポリメチルハイドロジェンシロキサン（Si-H基0.9重量%含有）20部、表面をトリメチルクロロシランで処理した比表面積200m<sup>2</sup>/gの煙霧質シリカ200部、塩化白金酸オクタノール錯体（白金2.0重量%含有）0.15部、5%の白金をアルミナ粉末に担持させたもの1部、ならびに2-メチル-3-ブチン-2-オール0.6部を均一になるように混合して、未硬化の型取り用付加反応型液状シリコンゴムBを調製した。

【0029】厚さ5mmの亚克力板5、6を用い、図1に示すように、内面寸法が100、00mm×900、00mm×50、00mmになるように型枠を組立てた。前記の未硬化の液状シリコンゴムB100部に、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン10部および2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン10部を配合して混和・脱泡することにより、接着性組成物を調製した。これを前記の型枠の対向する亚克力板5の上下面に塗布し、実施例1で用いたマスターモデル1をセットした後、前記の未硬化の液状シリコンゴムBを注入し、80℃で8時間加熱して硬化させ、図2に示すような、ただし、ラワンベニヤ板の代わりに亚克力樹脂板5を有する補強シリコンゴム型を作成した。

【0030】このゴム型に、ウレタン樹脂R42を注入し、80℃に2時間加熱して硬化させ、冷却後に脱型して、長尺の複製品を得た。複製品の縦の長さは799、95mmで、精度の良いものであった。この型取り作業を20回繰返したところ、20回目の複製品の縦の長

(5)

特開平6-114845

7

さは799.90mmで、精度の良いものであった。

# 【0031】比較例2

粘度が5,000cStの、両末端がジメチルビニルシロキサン基で封鎖され、ジメチルシロキサン単位97モル%とメチルビニルシロキサン単位3モル%からなるポリメチルビニルシロキサン100部、それぞれ等モルのメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位およびフェニルシロキサン単位からなり、シラノール含有率が0.15モル%であるシラノール基含有ポリメチルフェニルシロキサン50部、粘度が20cStの、ジメチルシロキサン単位20モル%とメチルヒドロジェンシロキサン単位80モル%からなるポリメチルヒドロジェンシロキサン50部、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン30部、テトラ(n-ブチル)チタネート5部、塩化白金酸オクタノール錯体(白金2.0重量%含有)0.05部ならびに2,5-ジメチル-2,5-ジ(テトラブチルペルオキシ)ヘキサン0.5部を、トルエン400部とn-ヘプタン800部からなる混合溶媒に溶解させて、シリコーンゴム用プライマー組成物を調製した。

【0032】実施例2において、対向するアクリル樹脂\*

8

\*板の内面に、実施例2の接着性組成物の代わりに前記のシリコーンゴム用プライマー組成物を塗布したほかは、実施例2と同様にして精密シリコーンゴム型を作製し、同様にウレタン樹脂の複製品を得る型取り作業を繰り返したところ、3回目の型取り作業でアクリル樹脂板が剥離してしまった。このときの複製品の縦の長さは798.80mmであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2のシリコーンゴム型を作製する型枠の概念図である。

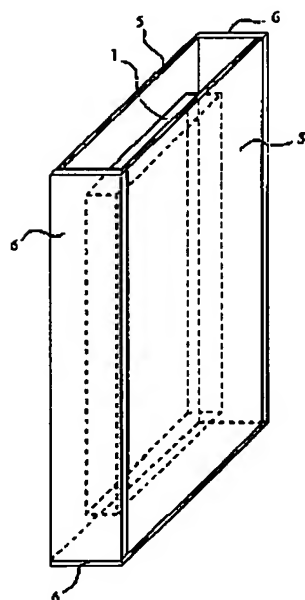
【図2】本発明のシリコーンゴム型の概念図である。

【図3】ゴム型(従来のシリコーンゴム型)の概念図である。

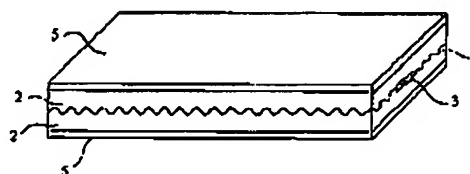
【符号の説明】

- 1 マスターモデル
- 2 ゴム型
- 3 ゲート
- 4 パーティングライン
- 5 補強材
- 6 アクリル樹脂板

【図1】



【図2】



【図3】

